

539,132
10/539132

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
8. Juli 2004 (08.07.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/056893 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08F 285/00**,
C08L 33/08, 51/00, 25/12

1, 64283 Darmstadt (DE). HÖSS, Werner [DE/DE];
Hintergasse 5, 64347 Griesheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/011543

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:
18. Oktober 2003 (18.10.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 60 089.9 19. Dezember 2002 (19.12.2002) DE

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): RÖHM GMBH & CO. KG [DE/DE]; Kirschenallee, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

Veröffentlicht:

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHULTES, Klaus [DE/DE]; Heinrich-von-Brentano-Strasse 17, 65197 Wiesbaden (DE). SÜFKE, Thomas [DE/DE]; Elisabethenstrasse 5, 64390 Erzhausen (DE). MÜLLER, Reiner [DE/DE]; Schillerstrasse 12, 64584 Biebesheim (DE). SCHIKOWSKY, Hartmut [DE/DE]; Karlstrasse

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING AQUEOUS DISPERSIONS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON WÄSSRIGEN DISPERSIONEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing a aqueous dispersion and consists of the following steps: a) making available water and a suspending agent; b) adding and polymerising from 25.0 to 45.0 weight parts of a first compound containing A) 50.0-99.9 weight parts of alkylmethacrylate, B) 0.0-40.0 weight parts of alkylacrylate, C) 0.1-10.0 weight parts of cross-linking monomers and D) 0.0-0.8 weight parts of styrene monomers; c) adding and polymerising from 35.0 to 55.0 weight parts of a second compound containing E) 80.0-100.0 weight parts of (meth)acrylate, F) 0.05-10.0 weight parts of cross-linking monomers and G) 0.0-20.0 weight parts of styrene monomers; d) adding and polymerisation from 10.0 to 30.0 weight parts of a third compound containing H) 50.0-100.0 weight parts of alkylmethacrylate, I) 0.0-40.0 weight parts of alkylacrylate and J) 0.0-10.0 weight parts of styrene monomers. The inventive method is characterised in the following: e) each polymerisation is carried out at a temperature of >60 and <90 °C and f) relative contents of all substances are selected such that the total weight of the components A) to I) in relation to the overall weight of the aqueous dispersion, is more than 50 % weight higher.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Dispersion, bei welchem man a) Wasser und Emulgator vorlegt, b) 25,0 bis 45,0 Gew.-Teile einer ersten Zusammensetzung enthaltend A) 50,0 bis 99,9 Gew.-Teile Alkylmethacrylate, B) 0,0 bis 40,0 Gew.-Teile Alkylacrylate, C) 0,1 bis 10,0 Gew.-Teile vernetzende Monomere und D) 0,0 bis 8,0 Gew.-Teile styrolische Monomere, zugibt und polymerisiert, c) 35,0 bis 55,0 Gew.-Teile einer zweiten Zusammensetzung enthaltend E) 80,0 bis 100,0 Gew.-Teile (Meth)acrylate, F) 0,05 bis 10,0 Gew.-Teile vernetzende Monomere und G) 0,0 bis 20,0 Gew.-Teile styrolische Monomere, zugibt und polymerisiert, d) 10,0 bis 30,0 Gew.-Teile einer dritten Zusammensetzung enthaltend H) 50,0 bis 100,0 Gew.-Teile Alkylmethacrylate, I) 0,0 bis 40,0 Gew.-Teile Alkylacrylate und J) 0,0 bis 10,0 Gew.-Teile styrolische Monomere zugibt und polymerisiert. Das Verfahren zeichnet sich dadurch aus, dass man e) jede Polymerisation bei einer Temperatur im Bereich von > 60 bis < 90 °C durchführt und f) die relativen Anteile aller Substanzen derart wählt, dass das Gesamtgewicht der Komponenten A) bis J), bezogen auf das Gesamtgewicht der wässrigen Dispersion, grösser 50,0 Gew.-% ist.

WO 2004/056893 A1

Verfahren zur Herstellung von wässrigen Dispersionen

Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung von wässrigen Dispersionen. Insbesondere bezieht sie sich auf Verfahren zur Herstellung von Kern-Schale-Teilchen in wässriger Dispersion, welche zur Schlagzähmodifizierung von Poly(meth)acrylat-Formmassen eingesetzt werden können.

Es ist bereits seit langem bekannt, dass die Schlagzähigkeit von Formmassen, insbesondere von Poly(meth)acrylat-Formmassen, verbessert werden kann, indem man der Formmasse eine geeignete Menge sogenannter Schlagzähmodifizierer zusetzt. Dabei hat sich der Einsatz von Kern-Schale-Teilchen und/oder Kern-Schale-Schale-Teilchen in der Technik durchgesetzt. Diese weisen im allgemeinen eine elastomere Phase auf, wobei bei einem Kern-Schale-Aufbau meist der Kern und bei einem Kern-Schale-Schale-Aufbau meist die auf den Kern aufgepfropfte erste Schale die elastomere Phase darstellen.

Beispielsweise offenbart das US-Patent US 3 793 402 schlagzähe Formmassen, insbesondere auf Poly(meth)acrylat-Basis, welche 90 bis 4 Gew.-% eines mehrstufigen Kern-Schale-Teilchens mit einem harten Kern, einer elastomeren ersten Schale und einer harten zweiten Schale aufweisen. Typische Hauptbestandteile des Kerns und der zweiten Schale sind Alkylmethacrylate mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, insbesondere Methylmethacrylat. Die erste Schale ist im wesentlichen aus Butadien, substituierten Butadienen und/oder Alkylacrylaten mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen im Alkylrest aufgebaut. Sie kann jedoch auch 0 bis 49,9 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 30 Gew.-% copolymerisierbare Monomer-Einheiten, wie beispielsweise copolymerisierbare, monoethylenisch-ungesättigte Monomer-Einheiten, enthalten. Dabei ist gemäß US 3 793 402 die Anwesenheit von 10 bis 25 Gew.-% copolymerisierbaren, monoethylenisch-ungesättigten Monomer-Einheiten, insbesondere von Styrol, ganz besonders vorteilhaft.

Der Gesamtdurchmesser der Kern-Schale-Teilchen liegt im Bereich von 100 bis 300 nm.

Die Herstellung der Kern-Schale-Teilchen erfolgt durch mehrstufige Emulsionspolymerisation, wobei thermische Initiatoren, wie Persulfate oder Redox-Initiatorsysteme eingesetzt werden. Dabei soll die Polymerisation bei einer Temperatur im Bereich von 0 bis 125 °C, insbesondere im Bereich von 30 bis 95 °C erfolgen.

In ähnlicher Weise beschreibt die deutsche Patentanmeldung DE 41 21 652 A1 Schlagzähmodifizierer für thermoplastische Kunststoffe, wie Polymethylmethacrylat, bestehend aus einem wenigstens dreiphasigen Emulsionspolymerisat, enthaltend

- A) einen harten Kern aus einem vernetzten Homo- oder Copolymerisat von ethylenisch-ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Monomeren;
- B) einer in Gegenwart des Kernmaterials erzeugten Elastomerphase mit einer Glasübergangstemperatur nicht über 10 °C, die aufgebaut ist aus
 - a) einem Alkylester der Acrylsäure mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen im Alkylrest;
 - b) wenigstens einem vernetzenden Comonomeren mit zwei oder mehr polymerisierbaren Doppelbindungen im Molekül;
 - c) Arylalkylacrylat oder -methacrylat;
 - d) einer in Gegenwart der Elastomerphase erzeugten Hartphase aus einem Homo- oder Copolymerisat von ethylenisch-ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Monomeren mit einer Glasübergangstemperatur von wenigstens 50 °C.

Eine exemplarisch in dieser Druckschrift angeführte Formmasse (Beispiel 3) weist eine Izod-Kerbschlagzähigkeit bei Raumtemperatur von 6,2 kJ/m², bei -10 °C von 4,7 kJ/m² und bei -20 °C von 3,7 kJ/m² auf. Die Vicat-Erweichungstemperatur der Formmasse beträgt dabei 97 °C.

Die Herstellung der Kern-Schale-Teilchen erfolgt ebenfalls mittels mehrstufiger Emulsionspolymerisation, wobei Alkali- oder Ammoniumperoxodisulfat als Initiator eingesetzt werden und die Polymerisation bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 100 °C, beispielsweise bei 50 °C, durchgeführt wird.

Die deutsche Patentanmeldung DE 41 36 993 A1 offenbart schlagzähmodifizierte Formmassen, welche 10 bis 96 Gew.-% eines Polymerisats auf Basis von Polymethylmethacrylat und 4 bis 90 Gew.-% eines mehrstufigen Kern-Schale-Schale-Teilchens enthalten, wobei für die Herstellung des Kerns und der zweiten Schale jeweils eine Monomermischung eingesetzt wird, die im wesentlichen Methylmethacrylat enthält. Die Monomermischung für die erste Schale umfasst 60 bis 89,99 Gew.-% Acrylsäurealkylester mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und/oder Cycloalkylacrylate mit 5 bis 8 Kohlenstoffatomen im Cycloalkylrest und 10 bis 39,99 Gew.-% Acrylsäure-phenyl-alkylester mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylrest sowie gegebenenfalls weitere Bestandteile. Der mittlere Teilchendurchmesser der Kern-Schale-Schale-Teilchen liegt im Bereich von 50 bis 1000 nm, insbesondere im Bereich von 150 bis 400 nm.

Gemäß dieser Druckschrift werden die Kern-Schale-Teilchen durch ein mehrstufiges Saatlatex-Verfahren erhalten, bei welchem man Ammonium- oder Alkylperoxodisulfate, wie Kaliumperoxodisulfat, oder Initiatorkombinationssysteme als Polymerisationsinitiatoren einsetzt, wobei die Polymerisationstemperatur im Fall der thermischen zu aktivierenden Ammonium- und Alkylperoxodisulfate bei 50 bis 100 °C liegen soll.

Das europäische Patent EP 0 828 772 B1 beschreibt die Schlagzähmodifizierung von Poly(meth)acrylaten mittels mehrstufiger Kern-Schale-Teilchen, die aus einem Kern, einer ersten Schale und gegebenenfalls einer zweiten Schale bestehen und von vinyllisch ungesättigten Verbindungen mit mindestens zwei gleich reaktiven Doppelbindungen frei sind. Dabei enthält der Kern ein erstes

(Meth)acrylpolymer. Die erste Schale weist ein Polymer mit tiefer Glasübergangstemperatur auf, welches 0 bis 25 Gew.-%, insbesondere 5 bis 26 Gew.-%, eines styrolischen Monomers und 75 bis 100 Gew.-% eines (Meth)acrylmonomers, das ein Homopolymer mit einer Glasübergangstemperatur zwischen -75 und -5° C bildet, umfasst. Die gegebenenfalls vorhandene zweite Schale enthält ein zweites (Meth)acrylpolymer, das dem ersten (Meth)acrylpolymer entsprechen oder von ihm verschieden sein kann. Der Gesamtdurchmesser der Kern-Schale-Teilchen liegt im Bereich von 250 bis 320 nm.

Die Herstellung der Kern-Schale-Teilchen erfolgt wiederum durch mehrstufige Emulsionspolymerisation bei 80 °C, wobei als Initiator ein Kaliumpersulfat eingesetzt wird.

Obwohl die vorstehend beschriebenen Verfahren bei der Herstellung von Kern-Schale-Teilchen üblicherweise zum Einsatz kommen, weisen sie alle den Nachteil auf, dass die Polymerisation bei einer vergleichsweise niedrigen Monomerkonzentration, i. a. kleiner 50,0 Gew.-%, durchgeführt werden müssen, um die gewünschten Teilchengrößen mit einer engen Teilchengrößenverteilung zu erhalten. Einer Polymerisation bei höherer Monomerkonzentration hingegen führt in zu einer starken Verbreiterung der Teilchengrößenverteilung und zur Bildung von großen Mengen an Koagulat, welches die Materialeigenschaften der Kern-Schale-Teilchen deutlich verschlechtert.

Für die Anwendung, insbesondere für die Schlagzähmodifizierung von Formmassen, können die Kern-Schale-Teilchen nicht als wässrige Dispersion eingesetzt werden, sondern müssen vielmehr aus der wässrigen Dispersion isoliert werden. Somit wirkt sich der niedrige Feststoffgehalt der wässrigen Dispersion unmittelbar nachteilig auf den möglichen Einsatz der vorstehend genannten Kern-Schale-Teilchen aus, da zu ihrer Separation ein großer Aufwand an Energie und sonstigen Ressourcen erforderlich ist. Es werden daher effizientere Verfahren zur Herstellung von Kern-Schale-Teilchen benötigt.

Neben den Emulsionspolymerisaten werden vereinzelt auch Suspensionspolymerisate zur Schlagzähmodifizierung von Formmassen eingesetzt. Hier liegt der Kautschuk mit beispielsweise Polymethylmethacrylat gefropft relativ fein verteilt in der Matrix der Formmasse, beispielsweise Polymethylmethacrylat, vor. Die elastomere Phase besteht aus einem meist vernetzten Copolymerisat mit niedriger Glasübergangstemperatur kleiner 25 °C, welche üblicherweise Alkylacrylat-Einheiten mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, insbesondere Butylacrylat-Einheiten, als Hauptkomponente aufweisen. Vereinzelt werden auch Polybutadien oder Polybutadien-Copolymere als Zähphase eingesetzt.

Obwohl schon unter Verwendung der vorstehend beschriebenen Schlagzähmodifizierer eine deutliche Verbesserung der Kerbschlagzähigkeit erreicht werden kann, ist diese jedoch für viele Anwendungen noch nicht vollkommen befriedigend. So erfordert insbesondere die Schlagzähmodifizierung bei Raumtemperatur (23°C) eine verhältnismäßig große Menge dieser Schlagzähmodifizierer, welches wiederum zu einer deutlichen Verschlechterung der anderen, für die Anwendung bedeutenden Eigenschaften der Formmasse, insbesondere des E-Moduls, der Schmelzviskosität, der Vicat-Temperatur und der Strangaufweitung, führt.

Von der Technik werden daher Schlagzähmodifizierer gefordert, welche bei möglichst geringen Mengen an Schlagzähmodifizierer eine hinreichende Verbesserung der Kerbschlagzähigkeit einer Formmasse, insbesondere bei Raumtemperatur ermöglicht, ohne dass gleichzeitig die anderen bedeutenden Eigenschaften der Formmasse, insbesondere der E-Modul, die Schmelzviskosität, die Vicat-Temperatur und die Strangaufweitung, merklich verschlechtert werden. Dabei soll die Formmasse eine Kerbschlagzähigkeit nach Charpy (ISO 179) bei 23 °C vorzugsweise mindestens 6,0 kJ/m² und bei -10 °C vorzugsweise mindestens 2,5 kJ/m², ein E-Modul (ISO 527-2) vorzugsweise größer 1500 MPa, einen Haze nach ASTM D 1003 (1997) von vorzugsweise maximal

2,5 %, eine Schmelzviskosität vorzugsweise größer 2000 Pa s und günstigerweise kleiner 4500 Pa s, eine Vicat-Erweichungstemperatur vorzugsweise von mindestens 85 °C, günstigerweise von mindestens 90 °C, insbesondere von mindestens 93 °C, eine Transmission (D 65/10°) nach DIN 5033/5036 von vorzugsweise mindestens 88,5 % sowie eine Strangaufweitung vorzugsweise im Bereich von 0 bis 20 % aufweisen.

In Anbetracht des Standes der Technik war es nun Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Schlagzähmodifizierer für Formmassen, insbesondere für Poly(meth)acrylat-Formmassen, zur Verfügung zu stellen, welche eine Verbesserung der Kerbschlagzähigkeit von Formmassen, insbesondere bei Raumtemperatur, ermöglichen, ohne gleichzeitig die anderen, für die Anwendung bedeutenden Eigenschaften der Formmasse, insbesondere der E-Modul, die Schmelzviskosität, die Vicat-Temperatur und die Strangaufweitung, merklich zu verschlechtern. Dabei sollten die Formmassen eine Kerbschlagzähigkeit nach Charpy (ISO 179) bei 23 °C vorzugsweise mindestens 6,0 kJ/m² und bei -10 °C vorzugsweise mindestens 2,5 kJ/m², ein E-Modul (ISO 527-2) vorzugsweise größer 1500 MPa, einen Haze nach ASTM D 1003 (1997) von vorzugsweise maximal 2,5 %, eine Schmelzviskosität vorzugsweise größer 2000 Pa s und günstigerweise kleiner 4500 Pa s, eine Vicat-Erweichungstemperatur vorzugsweise von mindestens 85 °C, günstigerweise von mindestens 90 °C, insbesondere von mindestens 93 °C, eine Transmission (D 65/10°) nach DIN 5033/5036 von vorzugsweise mindestens 88,5 % sowie eine Strangaufweitung vorzugsweise im Bereich von 0 bis 20 % aufweisen.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, ein effizienteres Verfahren zur Herstellung von Kern-Schale-Teilchen bereitzustellen, welches insbesondere weniger aufwendige Isolierung der Kern-Schale-Teilchen erlaubt.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung war auch darin zu erblicken, ein Verfahren zur Herstellung von Kern-Schale-Teilchen anzugeben, das auf

einfache Art und Weise, im industriellen Maßstab und kostengünstig durchführbar ist.

Der vorliegenden Erfindung lag ferner die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Kern-Schale-Teilchen mit möglichst enger Teilchengrößenverteilung, vorzugsweise mit einem U_{80} -Wert kleiner 0,22, zur Verfügung zu stellen,

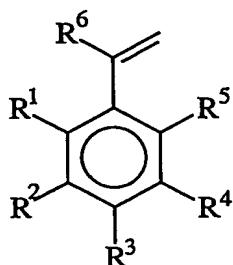
Aufgabe der vorliegenden Erfindung war auch, ein Verfahren zur Herstellung von Kern-Schale-Teilchen zu finden, bei welchem möglichst wenig, vorzugsweise weniger als 5,0 Gew.-%, Koagulat gebildet wird.

Darüber hinaus bestand eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, ein Verfahren zur Herstellung von Kern-Schale-Teilchen mit einem Teilchenradius, gemessen nach dem Coulter-Verfahren, im Bereich von 150,0 bis kleiner 250,0 nm anzugeben, da diese Kern-Schale-Teilchen sich zur Schlagzähmodifizierung von Formmassen, insbesondere von Polyalkyl(meth)acrylat-Formmasse ganz besonders eignen.

Gelöst werden diese sowie weitere nicht explizit genannte Aufgaben, die jedoch aus den hierin einleitend diskutierten Zusammenhängen ohne weiteres ableitbar oder erschließbar sind, durch ein Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Dispersion mit allen Merkmalen des vorliegenden Patentanspruchs 1. Zweckmäßige Abwandlungen der erfindungsgemäßen Vorgehensweise werden in den auf Anspruch 1 rückbezogenen Unteransprüchen unter Schutz gestellt. Der Produktanspruch 11 schützt die durch das Verfahren erhältlichen Kern-Schale-Teilchen. Weiterhin werden schlagzähmodifizierte Poly(meth)acrylat-Formmassen, welche erfindungsgemäße Kern-Schale-Teilchen enthalten, sowie bevorzugte Einsatzgebiete dieser Formmassen beansprucht.

Dadurch, dass man ein Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Dispersion zur Verfügung stellt, bei welchem man

- a) Wasser und Emulgator vorlegt,
- b) 25,0 bis 45,0 Gew.-Teile einer ersten Zusammensetzung enthaltend
- A) 50,0 bis 99,9 Gew.- Teile von C) verschiedene Alkylmethacrylate mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest,
- B) 0,0 bis 40,0 Gew.- Teile von C) verschiedene Alkylacrylate mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest,
- C) 0,1 bis 10,0 Gew.- Teile vernetzende Monomere und
- D) 0,0 bis 8,0 Gew.- Teile styrolische Monomere der allgemeinen Formel (I)



(I)

wobei die Reste R^1 bis R^5 jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, ein Halogen, eine C_{1-6} -Alkylgruppe oder eine C_{2-6} -Alkenylgruppe bezeichnen und der Rest R^6 Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist,

zugibt und bis zu einem Umsatz von mindestens 85,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A), B), C) und D), polymerisiert,

- c) 35,0 bis 55,0 Gew.-Teile einer zweiten Zusammensetzung enthaltend
- E) 80,0 bis 100,0 Gew.- Teile (Meth)acrylate
- F) 0,05 bis 10,0 Gew.-Teile vernetzende Monomere und
- G) 0,0 bis 20,0 Gew.- Teile styrolische Monomere der allgemeinen Formel (I),
- zugibt und bis zu einem Umsatz von mindestens 85,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten E), F) und G), polymerisiert,
- d) 10,0 bis 30,0 Gew.-Teile einer dritten Zusammensetzung enthaltend
- H) 50,0 bis 100,0 Gew.- Teile Alkylmethacrylate mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest,

I) 0,0 bis 40,0 Gew.- Teile Alkylacrylate mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und

J) 0,0 bis 10,0 Gew.- Teile styrolische Monomere der allgemeinen Formel (I)

zugibt und bis zu einem Umsatz von mindestens 85,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten H), I) und J), polymerisiert,

wobei sich die angegebenen Gewichtsteile der Zusammensetzungen b), c) und d) zu 100,0 Gewichtsteilen addieren und

sich das Verfahren dadurch auszeichnet, dass man

e) die jede Polymerisation bei einer Temperatur im Bereich von >60 bis < 90 °C durchführt und

f) die relativen Anteile aller Substanzen derart wählt, dass das Gesamtgewicht der Komponenten A) bis J), bezogen auf das Gesamtgewicht der wässrigen Dispersion, größer 50,0 Gew.-% ist,

gelingt es auf nicht ohne weiteres vorhersehbare Weise, ein Verfahren zugänglich zu machen, welches die effiziente Herstellung von Kern-Schale-Teilchen in wässriger Dispersion erlaubt. Dabei wird durch den hohen Feststoffgehalt der wässrigen Dispersion die Separation der Kern-Schale-Teilchen gegenüber den herkömmlichen Verfahren wesentlich erleichtert.

Darüber hinaus lassen sich durch die erfindungsgemäße Vorgehensweise eine Reihe weiterer Vorteile erzielen. Hierzu gehören u. a.:

⇒ Das erfindungsgemäße Verfahren ist auf einfache Art und Weise großtechnisch und kostengünstig durchführbar.

⇒ Die durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältlichen Kern-Schale-Teilchen zeichnen sich durch eine enge Teilchengrößenverteilung, vorzugsweise einem U_{80} -Wert kleiner 0,22, aus.

- ⇒ Die Bildung von Koagulat wird beim erfindungsgemäßen Verfahren nahezu vollständig unterdrückt.
- ⇒ Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich insbesondere für die Herstellung von Kern-Schale-Teilchen mit einem Teilchenradius, gemessen nach dem Coulter-Verfahren, im Bereich von 150,0 bis kleiner 250,0 nm.
- ⇒ Durch das erfindungsgemäße Verfahren werden Schlagzähmodifizierer für Formmassen, insbesondere für Poly(meth)acrylat-Formmassen bereitgestellt, welche eine Verbesserung der Kerbschlagzähigkeit von Formmassen, insbesondere bei Raumtemperatur, ermöglichen, ohne gleichzeitig die anderen, für die Anwendung bedeutenden Eigenschaften der Formmasse, insbesondere der E-Modul, die Schmelzviskosität, die Vicat-Temperatur und die Strangaufweitung, merklich zu verschlechtern. Dabei weisen erfindungsgemäß besonders geeignete Formmassen eine Kerbschlagzähigkeit nach Charpy (ISO 179) bei 23 °C vorzugsweise mindestens 6,0 kJ/m² und bei -10 °C vorzugsweise mindestens 2,5 kJ/m², ein E-Modul (ISO 527-2) vorzugsweise größer 1500 MPa, einen Haze nach ASTM D 1003 (1997) von vorzugsweise maximal 2,5 %, eine Schmelzviskosität vorzugsweise größer 2000 Pa s und günstigerweise kleiner 4500 Pa s, eine Vicat-Erweichungstemperatur vorzugsweise von mindestens 85 °C, günstigerweise von mindestens 90 °C, insbesondere von mindestens 93 °C, eine Transmission (D 65/10°) nach DIN 5033/5036 von vorzugsweise mindestens 88,5 % sowie eine Strangaufweitung vorzugsweise im Bereich von 0 bis 20 % auf.
- ⇒ Durch Verwendung der erfindungsgemäßen Kern-Schale-Teilchen werden Formmassen mit deutlich verbesserten Kerbschlagzähigkeit-Werten, insbesondere bei tiefen Temperaturen kleiner 0 °C, zweckmäßigerweise Formmassen mit einer Kerbschlagzähigkeit nach Izod gemäß ISO 180 von mindestens 3,5 kJ/m² bei -10 °C, zugänglich.

- ⇒ Im Vergleich mit herkömmlichen Schlagzähmodifizierern reichen deutlich geringere Mengen der erfindungsgemäßen Kern-Schale-Teilchen aus, um Formmassen mit vergleichbaren Kerbschlagzähigkeiten bei Raumtemperatur, insbesondere bei 23 °C, zu erhalten.
- ⇒ Die auf erfindungsgemäße Weise schlagzähmodifizierten Formmassen zeichnen sich durch ein deutlich verbessertes Eigenschaftsprofil bei Raumtemperatur, insbesondere bei 23 °C, aus. Dies prädestiniert sie für Anwendungen diesen Temperaturen, insbesondere bei Temperaturen im Bereich von 0 °C bis 50 °C.

Gemäß der vorliegenden Erfindung erfolgt die Herstellung einer wässrigen Dispersion durch ein Verfahren, bei welchem man Wasser und Emulgator vorlegt. Dabei enthält die Vorlage vorzugsweise 90,00 bis 99,99 Gew.-Teile Wasser und 0,01 bis 10,00 Gew.-Teile Emulgator, wobei sich die angegebenen Gewichtsteile günstigerweise zu 100,00 Gewichtsteilen addieren.

Zu dieser Vorlage werden dann schrittweise in der folgenden Reihenfolge

- b) 25,0 bis 45,0 Gew.-Teile einer ersten Zusammensetzung zugegeben und bis zu einem Umsatz von mindestens 85,0 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 90,0 Gew.-%, zweckmäßigerweise mindestens 95,0 Gew.-%, insbesondere mindestens 99 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A), B), C) und D), polymerisiert,
- c) 35,0 bis 55,0 Gew.-Teile einer zweiten Zusammensetzung zugegeben und bis zu einem Umsatz von mindestens 85,0 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 90,0 Gew.-%, zweckmäßigerweise mindestens 95,0 Gew.-%, insbesondere mindestens 99 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten E), F) und G), polymerisiert,
- d) 10,0 bis 30,0 Gew.-Teile einer dritten Zusammensetzung zugegeben und bis zu einem Umsatz von mindestens 85,0 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 90,0 Gew.-%, zweckmäßigerweise mindestens 95,0 Gew.-%, insbesondere mindestens 99 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten H), I) und J), polymerisiert,

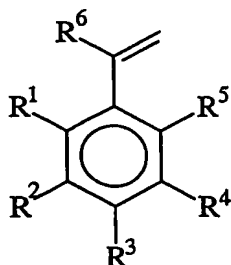
wobei sich die angegebenen Gewichtsteile zu 100,0 Gewichtsteilen addieren.

Dabei bezeichnen Polymere im Sinne der vorliegenden Erfindung Verbindungen, welche im Vergleich mit der jeweiligen Ausgangsverbindung A) bis J), dem sogenannten Monomer, mindestens das zehnfache Molekulargewicht aufweisen.

Die Verfolgung des Reaktionsfortschrittes der Polymerisation in jeden Schritt kann auf bekannte Weise, beispielsweise gravimetrisch oder mittels Gaschromatographie erfolgen.

Die erste Zusammensetzung enthält

- A) 50,0 bis 99,9 Gew.-Teile, zweckmäßigerweise 60,0 bis 99,9 Gew.-Teile, vorzugsweise 75,0 bis 99,9 Gew.-Teile, insbesondere 85,0 bis 99,5 Gew.-Teile, Alkylmethacrylate mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 12, insbesondere 1 bis 8, Kohlenstoffatomen im Alkylrest,
- B) 0,0 bis 40,0 Gew.-Teile, vorzugsweise 0,0 bis 24,9 Gew.-Teile, insbesondere 0,1 bis 14,9 Gew.-Teile, Alkylacrylate mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 12, insbesondere 1 bis 8, Kohlenstoffatomen im Alkylrest,
- C) 0,1 bis 10,0 Gew.-Teile, vorzugsweise 0,1 bis 5,0 Gew.-Teile, insbesondere 0,1 bis 2,0 Gew.-Teile, vernetzende Monomere und
- D) 0,0 bis 8,0 Gew.-Teile styrolische Monomere der allgemeinen Formel (I)



(I)

wobei sich die angegebenen Gewichtsteile vorzugsweise zu 100,0 Gew.-Teile ergänzen.

Dabei sind die Verbindungen A), B), C) und D) natürlich voneinander verschieden, insbesondere umfassen die Verbindungen A) und B) keine vernetzenden Monomere C).

Die Reste R^1 bis R^5 bezeichnen jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, ein Halogen, insbesondere Fluor, Chlor oder Brom, oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise Wasserstoff. Der Rest R^6 kennzeichnet Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise Wasserstoff. Besonders geeignete Alkylgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen sind Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, sec-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, n-Hexylgruppen sowie Cyclopentyl- und Cyclohexylgruppen.

Somit umfassen styrolische Monomere der allgemeinen Formel (I) Styrol, substituierte Styrole mit einem Alkylsubstituenten in der Seitenkette, wie beispielsweise α -Methylstyrol und α -Ethylstyrol, substituierte Styrole mit einem Alkylsubstituenten an dem Ring, wie beispielsweise Vinyltoluol und p-Methylstyrol, halogenierte Styrole, wie beispielsweise Monochlorstyrole, Dichlorstyrole, Tribromstyrole und Tetrabromstyrole.

Unter den oben erwähnten Alkylmethacrylaten (A) werden Ester der Methacrylsäure verstanden, beispielsweise Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Propylmethacrylat, Isopropylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, sec-Butylmethacrylat, tert-Butylmethacrylat, Pentylmethacrylat, Hexylmethacrylat, Heptylmethacrylat, Octylmethacrylat, 2-Octylmethacrylat, Ethylhexylmethacrylat, Nonylmethacrylat, 2-Methyloctylmethacrylat, 2-tert.-Butylheptylmethacrylat, 3-iso-Propylheptylmethacrylat, Decylmethacrylat, Undecylmethacrylat, 5-Methylundecylmethacrylat, Dodecylmethacrylat, 2-Methyldodecylmethacrylat, Tridecylmethacrylat, 5-Methyltridecylmethacrylat, Tetradecylmethacrylat, Pentadecylmethacrylat, Hexadecylmethacrylat, 2-Methylhexadecylmethacrylat, Heptadecylmethacrylat, 5-iso-Propylheptadecylmethacrylat, 5-Ethyl-octadecylmethacrylat, Octadecylmethacrylat, Nonadecylmethacrylat,

Eicosylmethacrylat, Cycloalkylmethacrylate, wie beispielsweise Cyclopentylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, 3-Vinyl-2-butyl-cyclohexylmethacrylat, Cycloheptylmethacrylat, Cyclooctylmethacrylat, Bornylmethacrylat und Isobornylmethacrylat.

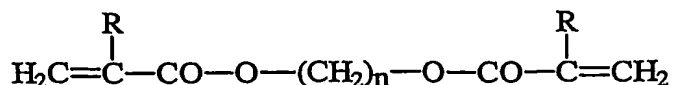
Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält die erste Zusammensetzung, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A) bis D), mindestens 50 Gew.-%, zweckmäßigerweise mindestens 60 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 75 Gew.-%, insbesondere mindestens 85 Gew.-% Methylmethacrylat.

Unter den oben erwähnten Alkylacrylaten (B) werden Ester der Acrylsäure verstanden, beispielsweise Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, Isopropylacrylat, n-Butylacrylat, sec-Butylacrylat, tert-Butylacrylat, Pentylacrylat, Hexylacrylat, Heptylacrylat, Octylacrylat, 2-Octylacrylat, Ethylhexylacrylat, Nonylacrylat, 2-Methyl-octylacrylat, 2-tert.-Butylheptylacrylat, 3-iso-Propylheptylacrylat, Decylacrylat, Undecylacrylat, 5-Methylundecylacrylat, Dodecylacrylat, 2-Methyldodecylacrylat, Tridecylacrylat, 5-Methyltridecylacrylat, Tetradecylacrylat, Pentadecylacrylat, Hexadecylacrylat, 2-Methylhexadecylacrylat, Heptadecylacrylat, 5-iso-Propylheptadecylacrylat, 5-Ethyl-octadecylacrylat, Octadecylacrylat, Nonadecylacrylat, Eicosylacrylat, Cycloalkylacrylate, wie beispielsweise Cyclopentylacrylat, Cyclohexylacrylat, 3-Vinyl-2-butyl-cyclohexylacrylat, Cycloheptylacrylat, Cyclooctylacrylat, Bornylacrylat und Isobornylacrylat.

Vernetzende Monomere (C) umfassen alle die Verbindungen, welche in der Lage sind, unter den vorliegenden Polymerisationsbedingungen eine Vernetzung herbeizuführen. Hierzu gehören insbesondere

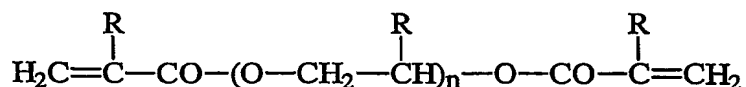
(a) Difunktionelle (Meth)acrylate, vorzugsweise

Verbindungen der allgemeinen Formel:



worin R Wasserstoff oder Methyl ist und n eine positive ganze Zahl größer gleich 2, vorzugsweise zwischen 3 und 20 bezeichnet, insbesondere Di(meth)acrylate des Propandiols, Butandiols, Hexandiols, Octandiols, Nonandiols, Decandiols und des Eicosandiols;

Verbindungen der allgemeinen Formel:



worin R Wasserstoff oder Methyl ist und n eine positive ganze Zahl zwischen 1 und 14 bedeutet, insbesondere Di(meth)acrylate des Ethylenglycols, Diethylenglycols, Triethylenglycols, Tetraethylenglycols, Dodecaethylenglycols, Tetradecaethylenglycols, Propylenglycols, Dipropylglycols und des Tetradecapropylenglycols.

Glycerindi(meth)acrylat, 2,2'- Bis[p-(γ-methacryloxy-β-hydroxypropoxy)-phenylpropan] oder Bis-GMA, Biphenol-A-dimethacrylat, Neopentylglycoldi(meth)acrylat, 2,2'-Di(4-methacryloxypolyethoxyphenyl)propan mit 2 bis 10 Ethoxygruppen pro Molekül und 1,2-Bis(3-methacryloxy-2-hydroxypropoxy)butan.

- (b) Tri- oder polyfunktionelle (Meth)acrylate, insbesondere Trimethylolpropantri(meth)acrylate und Pentaerythritoltetra(meth)acrylat.
- (c) Pfropfvernetzer mit mindestens zwei unterschiedlich reaktiven C-C-Doppelbindungen, insbesondere Allylmethacrylat und Allylacrylat;
- (d) aromatische Vernetzer, insbesondere 1,2-Divinylbenzol, 1,3-Divinylbenzol und 1,4-Divinylbenzol.

Vorzugsweise erfolgt die Monomerauswahl bzw. die Auswahl der Gewichtsanteile der Monomere A) bis D) der ersten Zusammensetzung derart, dass das durch die Polymerisation der ersten Monomermischung

erhältliche Polymer eine Glasübergangstemperatur T_g von mindestens 10 °C, vorzugsweise von mindestens 30 °C, aufweist. Dabei kann die Glasübergangstemperatur T_g des Polymerisates in bekannter Weise mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC) ermittelt werden. Weiterhin kann die Glasübergangstemperatur T_g auch mittels der Fox-Gleichung näherungsweise voraus berechnet werden. Nach Fox T. G., Bull. Am. Physics Soc. 1, 3, Seite 123 (1956) gilt:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{x_1}{T_{g1}} + \frac{x_2}{T_{g2}} + \dots + \frac{x_n}{T_{gn}}$$

wobei x_n für den Massebruch (Gew.-%/100) des Monomeren n steht und T_{gn} die Glasübergangstemperatur in Kelvin des Homopolymeren des Monomeren n bezeichnet. Weitere hilfreiche Hinweise kann der Fachmann dem Polymer Handbook 2nd Edition, J. Wiley & Sons, New York (1975) entnehmen, welche T_g -Werte für die geläufigsten Homopolymerisate angibt.

Die zweite Monomermischung enthält

E) 80,0 bis 100,0 Gew.-Teile, vorzugsweise 92,0 bis 98,0 Gew.-Teile, von

F) verschiedene (Meth)acrylate

F) 0,05 bis 10,0 Gew.-%-Teile, vorzugsweise 0,1 bis 2,0 Gew.-%, vernetzende Monomere und

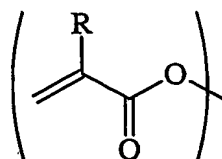
G) 0,0 bis 20,0 Gew.-Teile, vorzugsweise 8,0 bis 20,0 Gew.-Teile styrolische Monomere der allgemeinen Formel (I),

wobei sich die angegebenen Gewichtsteile vorzugsweise zu 100,0 Gew.-Teile addieren.

Dabei sind die Verbindungen E), F) und G) natürlich voneinander verschieden, insbesondere umfassen die Verbindungen E) keine vernetzenden Monomere F).

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bezeichnen (Meth)acrylate, Acrylate, Methacrylate sowie Mischungen aus beiden. Sie umfassen somit

Verbindungen, welche mindestens eine Gruppe der folgenden Formel aufweisen



wobei R Wasserstoff oder einen Methylrest kennzeichnet. Zu ihnen gehören insbesondere die vorstehend genannten Alkylacrylate und Alkylmethacrylate. Weiterhin haben sich auch Arylalkylacrylate, insbesondere Benzyl-, Phenylethyl-, Phenylpropyl-, Phenylpentyl- und/oder Phenylhexylacrylat, für die Zwecke der vorliegenden Erfindung als besonders nützlich erwiesen. Sie werden vorzugsweise in einer Menge im Bereich von 0,1 bis 40,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten E) und F), eingesetzt.

Die vernetzenden Monomere F) umfassen erfindungsgemäß die vorstehend genannten vernetzenden Monomere C).

Im Rahmen einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst die zweite Monomermischung E) 90,0 bis 97,9 Gew.-Teile Alkylacrylate mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und/oder Alkylmethacrylate mit 7 bis 14 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, insbesondere Butylacrylat und/oder Dodecylmethacrylat, F) 0,1 bis 2,0 Gew.-% vernetzende Monomere und G) 0,0 bis 20,0 Gew.-Teile, vorzugsweise 8,0 bis 20,0 Gew.-Teile styrolische Monomere der allgemeinen Formel (I), wobei sich die Gewichtsteile vorzugsweise zu 100,0 Gew.-Teilen addieren.

Weiterhin erfolgt die Monomerauswahl bzw. die Auswahl der Gewichtsanteile der Monomere E), F) und G) der zweiten Zusammensetzung günstigerweise derart, dass das durch die Polymerisation der zweiten Zusammensetzung erhältliche Polymer eine Glasübergangstemperatur T_g kleiner 30 °C, vorzugsweise kleiner 10 °C,

insbesondere im Bereich von 0 bis -75 °C, aufweist. Dabei kann die Glasübergangstemperatur T_g des Polymerisates, wie vorstehend bereits erwähnt mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC) ermittelt und/oder mittels der Fox-Gleichung näherungsweise voraus berechnet werden.

Die dritte Zusammensetzung enthält

- H) 50,0 bis 100,0 Gew.-Teile, zweckmäßigerweise 60,0 bis 100,0 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 75,0 bis 100,0 Gew.-Teile, insbesondere 85,0 bis 99,5 Gew.-Teile, Alkylmethacrylate mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 12, insbesondere 1 bis 8, Kohlenstoffatomen im Alkylrest,
 - I) 0,0 bis 40,0 Gew.-Teile, vorzugsweise 0,0 bis 25,0 Gew.-Teile, insbesondere 0,1 bis 15,0 Gew.-Teile, Alkylacrylate mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 12, insbesondere 1 bis 8, Kohlenstoffatomen im Alkylrest,
 - J) 0,0 bis 10,0 Gew.-Teile, vorzugsweise 0,0 bis 8,0 Gew.-% styrolische Monomere der allgemeinen Formel (I),
- wobei die angegebenen Gewichtsteile vorzugsweise zu 100,0 Gew.-Teile addieren.

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält die dritte Zusammensetzung, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten H) bis J), mindestens 50 Gew.-%, zweckmäßigerweise mindestens 60 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 75 Gew.-%, insbesondere mindestens 85 Gew.-% Methylmethacrylat.

Weiterhin erfolgt die Monomerauswahl bzw. die Auswahl der Gewichtsanteile der Monomere H), I) und J) der dritten Zusammensetzung günstigerweise derart, dass das durch die Polymerisation der dritten Zusammensetzung erhältliche Polymer eine Glasübergangstemperatur T_g von mindestens 10 °C, vorzugsweise von mindestens 30 °C, aufweist. Dabei kann die Glasübergangstemperatur T_g des Polymerisates, wie vorstehend bereits erwähnt mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC) ermittelt und/oder mittels der Fox-Gleichung näherungsweise voraus berechnet werden.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt die Polymerisation in den Schritten b) bis d) bei einer Temperatur im Bereich von größer 60 bis kleiner 90 °C, zweckmäßigerweise im Bereich von größer 70 bis kleiner 85 °C, vorzugsweise im Bereich von größer 75 bis kleiner 85 °C.

Die Initiierung erfolgt mit den für die Emulsionspolymerisation gebräuchlichen Initiatoren. Geeignete organische Initiatoren sind beispielsweise Hydroperoxide, wie tert.-Butyl-Hydroperoxid oder Cumolhydroperoxid. Geeignete anorganische Initiatoren sind Wasserstoffperoxid sowie die Alkalimetall- und die Ammoniumsalze der Peroxodischwefelsäure, insbesondere Natrium- und Kaliumperoxodisulfat. Die genannten Initiatoren können sowohl einzeln als auch in Mischung verwendet werden. Sie werden vorzugsweise in einer Menge von 0,05 bis 3,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere der jeweiligen Stufe, eingesetzt.

Die Stabilisierung des Ansatzes erfolgt mittels Emulgatoren und/oder Schutzkolloiden. Bevorzugt wird die Stabilisierung durch Emulgatoren, um eine niedrige Dispersionsviskosität zu erhalten. Die Gesamtmenge an Emulgator beträgt vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere A) bis J). Besonders geeignete Emulgatoren sind anionische oder nichtionische Emulgatoren oder deren Mischungen, insbesondere:

- * Alkylsulfate, vorzugsweise solche mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, Alkyl- und Alkylarylethersulfate mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und 1 bis 50 Ethylenoxideinheiten;
- * Sulfonate, vorzugsweise Alkylsulfonate mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, Alkylarylsulfonate mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, Ester und Halbester der Sulfobernsteinsäure mit einwertigen Alkoholen oder Alkylphenolen mit 4 bis 15 Kohlenstoffatomen im Alkylrest; gegebenenfalls können diese Alkohole oder Alkylphenole auch mit 1 bis 40 Ethylenoxideinheiten ethoxyliert sein;

- * Phosphorsäureester und deren Alkali- und Ammoniumsalze, vorzugsweise Alkyl- und Alkylarylphosphate mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen im Alkyl- bzw. Alkylarylrest und 1 bis 5 Ethylenoxideinheiten;
- * Alkylpolyglykolether, vorzugsweise mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und 8 bis 40 Ethylenoxideinheiten;
- * Alkylarylpolyglykolether, vorzugsweise mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen im Alkyl- bzw. Alkylarylrest und 8 bis 40 Ethylenoxideinheiten;
- * Ethylenoxid/Propylenoxid-Copolymere, vorzugsweise Blockcopolymere, günstigerweise mit 8 bis 40 Ethylenoxid- bzw. Propylenoxideinheiten.

Erfindungsgemäß bevorzugt werden Gemische aus anionischem Emulgator und nichtionischen Emulgator eingesetzt. Dabei haben sich Gemische aus einem Ester oder Halbester der Sulfobernsteinsäure mit einwertigen Alkoholen oder Alkylphenolen mit 4 bis 15 Kohlenstoffatomen im Alkylrest als anionischem Emulgator und einem Alkylpolyglykolether, bevorzugt mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und 8 bis 40 Ethylenoxideinheiten, als nichtionischem Emulgator in einem Gewichtsverhältnis von 8 : 1 bis 1 : 8 ganz besonders bewährt.

Gegebenenfalls können die Emulgatoren auch in Mischung mit Schutzkolloiden eingesetzt werden. Geeignete Schutzkolloide umfassen u. a. teilverseifte Polyvinylacetate, Polyvinylpyrrolidone, Carboxymethyl-, Methyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl-Cellulose, Stärken, Proteine, Poly(meth)acrylsäure, Poly(meth)acrylamid, Polyvinylsulfonsäuren, Melaminformaldehydsulfonate, Naphthalin-formaldehydsulfonate, Styrol-Maleinsäure- und Vinylethermaleinsäure-Copolymere. Falls Schutzkolloide eingesetzt werden, erfolgt dies vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomere A) bis I). Die Schutzkolloide können vor dem Start der Polymerisation vorgelegt oder zudosiert werden.

Der Initiator kann vorgelegt oder zudosiert werden. Weiterhin ist es auch möglich, einen Teil des Initiators vorzulegen und den Rest zudosieren.

Bevorzugt wird die Polymerisation durch Erhitzen des Ansatzes auf die Polymerisationstemperatur und Zudosierung des Initiators, vorzugsweise in wässriger Lösung, gestartet. Die Dosierungen von Emulgator und Monomeren können separat durchgeführt werden oder als Gemisch. Bei der Zudosierung von Gemischen aus Emulgator und Monomer wird so vorgegangen, dass Emulgator und Monomer in einem dem Polymerisationsreaktor vorgeschalteten Mischer vorgemischt werden. Bevorzugt wird der Rest an Emulgator und der Rest an Monomer, welche nicht vorgelegt wurden, nach dem Start der Polymerisation getrennt voneinander zudosiert. Vorzugsweise wird mit der Dosierung 15 bis 35 Minuten nach dem Start der Polymerisation begonnen.

Weiterhin ist es für die Zwecke der vorliegenden Erfindung besonders vorteilhaft, dass die Vorlage ein sogenanntes "Saatlatex" enthält, welches vorzugsweise durch Polymerisation von Alkyl(meth)acrylaten erhältlich ist und darüber hinaus günstigerweise einen Teilchenradius im Bereich von 3,0 bis 20,0 nm, günstigerweise im Bereich von 5,0 bis 20,0 nm, aufweist. Diese kleinen Radien können nach einer definierten Aufpolymerisation des Saatlatex, bei der eine Schale um den Saatlatex aufgebaut wird und die Radien der so hergestellten Teilchen nach dem Coulter-Verfahren gemessen wurden, berechnet werden. Dieses in der Literatur bekannte Verfahren zur Partikelgrößen-Bestimmung beruht auf der Messung des elektrischen Widerstands, der sich beim Durchtritt von Teilchen durch eine enge Messöffnung in charakteristischer Weise ändert. Weitere Details können beispielsweise Nachr. Chem. Tech. Lab. 43, 553-566 (1995) entnommen werden.

Zu dem Saatlatex werden die Monomerbestandteile des eigentlichen Kerns, d. h. die erste Zusammensetzung, vorzugsweise unter solchen Bedingungen zugegeben, dass die Bildung neuer Teilchen vermieden wird. Dadurch wird das in der ersten Verfahrensstufe entstehende

Polymerisat schalenförmig um das Saatlatex herum gelagert. Analog werden die Monomerbestandteile des ersten Schalenmaterials (zweite Zusammensetzung) unter solchen Bedingungen zu dem Emulsionspolymerisat zugegeben, dass die Bildung neuer Teilchen vermieden wird. Dadurch wird das in der zweiten Stufe entstehende Polymerisat schalenförmig um den bestehenden Kern herum gelagert. Diese Vorgehensweise ist für jede weitere Schale entsprechend zu wiederholen.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die erfindungsgemäßen Kern-Schale-Teilchen durch ein Emulsionspolymerisationsverfahren erhalten werden, bei dem man anstatt des Saatlatexes einen langkettigen, aliphatischen Alkohol, vorzugsweise mit 12 bis 20 Kohlenstoffatomen, emulgiert vorlegt. In einer bevorzugten Ausführungsform dieses Verfahrens wird Stearylalkohol als langkettiger, aliphatischer Alkohol verwendet. Die Kern-Schale-Struktur wird analog zur oben beschriebenen Vorgehensweise durch schrittweise Zugabe und Polymerisation der entsprechenden Monomere unter Vermeidung der Bildung neuer Teilchen erhalten. Weitere Einzelheiten zum Polymerisationsverfahren kann der Fachmann den Patentschriften DE 3343766, DE 3210891, DE 2850105, DE 2742178 und DE 3701579 entnehmen.

Unabhängig von der konkreten Vorgehensweise hat es sich jedoch im Rahmen der vorliegenden Erfindung als ganz besonders günstig erwiesen, die zweite und die dritte Monomermischung nach Maßgabe des Verbrauchs zuzudosieren.

Die Einstellung der Kettenlängen, insbesondere der (Co)Polymerisate der zweiten Schale (dritte Zusammensetzung), kann durch Polymerisation des Monomers bzw. des Monomerengemisches in Gegenwart von Molekulargewichtsreglern erfolgen, wie insbesondere von den dafür bekannten Mercaptanen, wie beispielsweise n-Butylmercaptan, n-Dodecylmercaptan, 2-Mercaptoethanol oder 2-Ethylhexylthioglycolat,

Pentaerythritetrathioglycolat; wobei die Molekulargewichtsregler im allgemeinen in Mengen von 0,05 bis 5 Gew.-% bezogen auf das Monomerengemisch, bevorzugt in Mengen von 0,1 bis 2 Gew.-% und besonders bevorzugt in Mengen von 0,2 bis 1 Gew.-% auf das Monomerengemisch eingesetzt werden (vgl. beispielsweise H. Rauch-Puntigam, Th. Völker, "Acryl- und Methacrylverbindungen", Springer, Heidelberg, 1967; Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. XIV/1. Seite 66, Georg Thieme, Heidelberg, 1961 oder Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 1, Seiten 296ff, J. Wiley, New York, 1978). Bevorzugt wird als Molekulargewichtsregler n-Dodecylmercaptan eingesetzt.

Nach Abschluss der Polymerisation kann zur Restmonomerentfernung in Anwendung bekannter Methoden nachpolymerisiert werden, beispielsweise mittels initiierteter Nachpolymerisation.

Da sich das erfindungsgemäße Verfahren insbesondere zur Herstellung von wässrigen Dispersionen mit hohem Feststoffgehalt größer 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der wässrigen Dispersion, eignet, wählt man die relativen Anteile aller Substanzen derart, dass das Gesamtgewicht der Komponenten A) bis J), bezogen auf das Gesamtgewicht der wässrigen Dispersion, größer 50,0 Gew.-%, zweckmäßigerweise größer 51,0 Gew.-%, vorzugsweise größer 52,0 Gew.-%, ist. Zu den in diesem Zusammenhang zu berücksichtigen Substanzen gehören neben den Monomeren A) bis J) auch alle anderen eingesetzten Substanzen, wie Wasser, Emulgator, Initiator, ggf. Regler und Schutzkolloide usw..

Ferner ist es für die Zwecke der vorliegenden Erfindung besonders vorteilhaft, die relativen Anteile aller Komponenten derart zu wählen, dass man Kern-Schale-Teilchen mit einem Gesamtradius, gemessen nach dem Coulter-Verfahren, im Bereich von 150,0 bis kleiner 250,0 nm, vorzugsweise im Bereich von 170,0 bis 220,0 nm, erhält.

Die durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältlichen wässrigen Dispersionen zeichnen sich einen niedrigen Koagulatgehalt aus, welcher, bezogen auf das Gesamtgewicht der wässrigen Dispersion, vorzugsweise weniger als 5,0 Gew.-%, zweckmäßigerweise weniger als 3,0 Gew.-%, insbesondere weniger als 1,5 Gew.-% ist. Gemäß einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist die wässrige Dispersion, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, weniger als 1,0 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 0,5 Gew.-%, zweckmäßigerweise weniger als 0,25 Gew.-%, insbesondere 0,10 Gew.-% oder weniger, Koagulat auf.

Dabei bezeichnet der Begriff "Koagulat" in diesem Zusammenhang wasserunlösliche Bestandteile, welche vorzugsweise durch Filtration der Dispersion zweckmäßigerweise über eine Filtermanschette mit eingespanntem Filtergewebe Nr. 0.90 DIN 4188 abfiltriert werden können.

Das erfindungsgemäße Kern-Schale-Teilchen kann aus der Dispersion beispielsweise durch Sprühtrocknen, Gefrierkoagulation, Ausfällen durch Elektrolytzusatz oder durch mechanische oder thermische Belastung, wie sie gemäß DE 27 50 682 A1 oder US 4 110 843 mittels eines Entgasungsextruders durchführbar ist, gewonnen werden. Das Verfahren der Sprühtrocknung ist am gebräuchlichsten, obwohl die anderen genannten Verfahren den Vorzug haben, dass dabei die wasserlöslichen Polymerisationshilfsstoffe wenigstens teilweise von dem Polymerisat abgetrennt werden.

Das erfindungsgemäße Kern-Schale-Teilchen dient zur Verbesserung der Kerbschlagzähigkeit von harten thermoplastischen Kunststoffen, die mit der Hartphase verträglich sind, vorzugsweise von Poly(meth)acrylat-Formmassen, insbesondere von Polymethylmethacrylat.

Die Poly(meth)acrylat-Formmassen enthalten vorzugsweise weitere Polymere, um die Eigenschaften in geeigneter Weise zu modifizieren. Hierzu gehören insbesondere Polyacrylnitrile, Polystyrole, Polyether,

Polyester, Polycarbonate und Polyvinylchloride. Diese Polymere können einzeln oder als Mischung eingesetzt werden, wobei im Rahmen einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung Copolymere, die von den zuvor genannten Polymere ableitbar sind, den Formmassen beigelegt werden. Zu diesen gehören insbesondere Styrol-Acrylnitril-Copolymere (SAN), die vorzugsweise den Formmassen in einer Menge von bis zu 45 Gew.-% beigelegt werden.

Besonders bevorzugte Styrol-Acrylnitril-Copolymere können durch die Polymerisation von Mischungen erhalten werden, die aus 70,0 bis 92,0 Gew.-% Styrol 8,0 bis 30,0 Gew.-% Acrylnitril und 0,0 bis 22,0 Gew.-% weiterer Comonomere, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der zu polymerisierenden Monomere, bestehen.

In der Regel werden 100 Teilen der zu modifizierenden Formmasse 10 bis 60 Teile des Schlagzäh-Modifizierungsmittels zugemischt.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Formmasse enthalten, jeweils bezogen auf ihr Gesamtgewicht,:

- A) 1,0 bis 50,0 Gew.-% mindestens eines Kern-Schale-Teilchens gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9;
 - B) 1,0 bis 99,0 Gew.-% mindestens eines (Meth)acrylpolymer,
 - C) 0,0 bis 45 Gew.-%, vorzugsweise 1,0 bis 45 Gew.-%, Styrol-Acrylnitril-Copolymere und
 - D) 0,0 bis 10,0 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe
- wobei sich die Gewichtsprozent zu 100,0 Gew.-% addieren.

Dabei umfasst das (Meth)acrylpolymer, jeweils bezogen auf sein Gesamtgewicht, vorzugsweise

- a) 50,0 bis 100,0 Gew.-%, zweckmäßigerweise 60,0 bis 100,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 75,0 bis 100,0 Gew.-%, insbesondere 85,0 bis 99,5 Gew.-%, Alkylmethacrylat-Wiederholungseinheiten mit 1 bis 20,

- vorzugsweise 1 bis 12, zweckmäßigerweise 1 bis 8, insbesondere 1 bis 4, Kohlenstoffatomen im Alkylrest,
- b) 0,0 bis 40,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,0 bis 25,0 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 15,0 Gew.-%, Alkylacrylat-Wiederholungseinheiten mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 12, zweckmäßigerweise 1 bis 8, insbesondere 1 bis 4, Kohlenstoffatomen im Alkylrest und
- c) 0,0 bis 8,0 Gew.-% styrolische Wiederholungseinheiten der allgemeinen Formel (I),
- wobei sich die Gewichtsprozentage zu 100,0 Gew.-% addieren.

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält das (Meth)acrylpolymer, bezogen auf sein Gesamtgewicht, mindestens 50,0 Gew.-%, zweckmäßigerweise mindestens 60,0 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 75,0 Gew.-%, insbesondere mindestens 85,0 Gew.-% Methylmethacrylat-Wiederholungseinheiten.

Weiterhin weist das (Meth)acrylpolymer vorzugsweise ein Zahlenmittel des Molekulargewichtes im Bereich von 1.000 bis 100.000.000 g/mol, vorzugsweise im Bereich von 10.000 bis 1.000.000 g/mol, insbesondere im Bereich von 50.000 bis 500.000 g/mol auf. Dabei kann das Molekulargewicht, beispielsweise mittels Gelpermeationschromatographie unter Eichung auf Polystyrol ermittelt werden.

Derartige Mischungen können auf verschiedene Weise hergestellt werden. Man kann beispielsweise die Dispersion des Kern-Schale-Teilchens mit einer wässrigen Dispersion der Abmischkomponente vermischen und die Mischung koagulieren, die Wasserphase abtrennen und das Koagulat zu einer Formmasse verschmelzen. Bei diesem Verfahren lässt sich eine besonders gleichmäßige Vermischung der beiden Massen erzielen. Die Komponenten können auch getrennt hergestellt und isoliert und in Form ihrer Schmelzen oder als Pulver oder Granulate gemischt und in einem Mehrschneckenextruder oder auf einem Walzenstuhl homogenisiert werden.

Übliche Zusätze können in jeder dazu geeigneten Verarbeitungsstufe zugemischt werden. Dazu zählen u. a. Farbstoffe, Pigmente, Füllstoffe, Verstärkungsfasern, Gleitmittel, UV-Schutzmittel usw..

Im Rahmen einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält die Formmasse, jeweils bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5,0 Gew.-%, insbesondere 1,0 bis 4,0 Gew.-%, eines weiteren Polymerisates (AP), welches im Vergleich mit dem (Meth)acrylpolymer ein um mindestens 10 %, vorzugsweise mindestens 50 %, insbesondere mindestens 100 % höheres Gewichtsmittel des Molekulargewichtes aufweist. Dabei kann das Molekulargewicht, beispielsweise mittels Gelpermeationschromatographie unter Eichung auf Polystyrol ermittelt werden.

Erfindungsgemäß besonders geeignete Polymerisate (AP) umfassen, jeweils bezogen auf ihr Gesamtgewicht, vorzugsweise

- a) 50,0 bis 100,0 Gew.-%, zweckmäßigerweise 60,0 bis 100,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 75,0 bis 100,0 Gew.-%, insbesondere 85,0 bis 99,5 Gew.-%, Alkylmethacrylat-Wiederholungseinheiten mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 12, zweckmäßigerweise 1 bis 8, insbesondere 1 bis 4, Kohlenstoffatomen im Alkylrest,
- b) 0,0 bis 40,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,0 bis 25,0 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 15,0 Gew.-%, Alkylacrylat-Wiederholungseinheiten mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 12, zweckmäßigerweise 1 bis 8, insbesondere 1 bis 4, Kohlenstoffatomen im Alkylrest und
- c) 0,0 bis 8,0 Gew.-% styrolische Wiederholungseinheiten der allgemeinen Formel (I),

wobei sich die Gewichtsprocente zu 100,0 Gew.-% addieren.

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält das Polymerisat (AP), bezogen auf sein Gesamtgewicht, mindestens 50,0 Gew.-%, zweckmäßigerweise mindestens 60,0 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 75,0 Gew.-%, insbesondere mindestens 85,0 Gew.-% Methylmethacrylat-Wiederholungseinheiten.

Weiterhin weist das Polymerisat (AP) vorzugsweise ein Gewichtsmittel des Molekulargewichtes im Bereich von 10.000 bis 100.000.000 g/mol, vorzugsweise im Bereich von 50.000 bis 5.000.000 g/mol, zweckmäßigerweise im Bereich von 100.000 bis 1.000.000 g/mol, insbesondere im Bereich von 250.000 bis 600.000 g/mol auf. Dabei kann das Molekulargewicht, beispielsweise mittels Gelpermeationschromatographie unter Eichung auf Polystyrol ermittelt werden.

Abmischungen der Kern-Schale-Teilchen, insbesondere mit Polymethylmethacrylat, eignen sich insbesondere zur Herstellung von Formkörpern, zweckmäßigerweise mit einer Wanddicke über 1 mm, wie extrudierten Bahnen von 1 bis 10 mm Dicke, die sich gut stanzen lassen und beispielsweise zur Herstellung bedruckbarer Blenden für Elektrogeräte brauchbar sind, oder zur Herstellung von gespritzten Formkörpern hoher Qualität, z. B. Kraftfahrzeugscheiben. Dünnere Folien von beispielsweise 50 μm Dicke können ebenfalls daraus hergestellt werden.

Die erfindungsgemäß erhältlichen Formartikel zeichnen sich

- * vorzugsweise durch eine Vicat-Erweichungstemperatur nach ISO 306 (B50) von mindestens 85 °C, bevorzugt von mindestens 90 °C und besonders bevorzugt von mindestens 93 °C,
- * vorzugsweise durch eine Kerbschlagzähigkeit nach Charpy (ISO 179) bei 23 °C von mindestens 6,0 kJ/m², und vorzugsweise von mindestens 2,5 kJ/m², insbesondere von mindestens 2,5 kJ/m², bei -10 °C und
- * vorzugsweise durch einen E-Modul nach ISO 527-2 von mindestens 1500 MPa
- * vorzugsweise durch einen Haze nach ASTM D 1003 (1997) von vorzugsweise maximal 2,5 %,

- * vorzugsweise durch eine Schmelzviskosität nach DIN 54811 (1984) größer 2000 Pa s und günstigerweise kleiner 4500 Pa s,
- * vorzugsweise durch eine Transmission (D 65/10°) nach DIN 5033/5036 von mindestens 88,5 % sowie
- * vorzugsweise durch eine Strangaufweitung nach DIN 54811 (1984) im Bereich von 0 bis 20 %

aus.

Im Rahmen einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die erfindungsgemäßen Formkörper als Spiegelgehäuse oder Spoiler eines Fahrzeugs, als Rohr, als Abdeckung oder als Bauelement eines Kühlschranks eingesetzt.

Die nachfolgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele dienen zur Erläuterung der vorliegenden Erfindung, ohne dass hierdurch eine Beschränkung des Erfindungsgedankens erfolgen soll.

I. Kern-Schale-Teilchen

A. Herstellung des Saatlatex

Ein Saatlatex wurde mittels Emulsionspolymerisation einer Monomierzusammensetzung enthaltend 98 Gew.-% Ethylacrylat und 2 Gew.-% Allylmethacrylat hergestellt. Diese im Durchmesser ca. 20 nm großen Partikel lagen zu ca. 10 Gew.-% in Wasser vor.

B. Herstellung der Kern-Schale-Teilchen

Die Synthese der im folgenden beschriebenen Kern-Schale-Teilchen erfolgte gemäß dem Herstellungsverfahren A (erfindungsgemäße Beispiele B1 und B2), B (Vergleichsbeispiele VB1 und VB2), C (Vergleichsbeispiele VB3 und VB4 gemäß US 3 793 402) oder D (Vergleichsbeispiele VB5, VB6 und VB7 gemäß DE 41 36 993). Dabei wurden die in Tabelle 1 angegebenen Emulsionen I bis III eingesetzt.

B.1 Herstellungsverfahren A (erfindungsgemäße Beispiele)

Bei 83 °C (Kessel-Innentemperatur) wurden unter Rühren 19,416 kg Wasser in einem Polymerisationskessel vorgelegt. Es erfolgte eine Zugabe von 16,2 g Natriumcarbonat und 73 g Saatlatex. Anschließend wurde die Emulsion I über 1 h zudosiert. 10 min nach Zulaufende der Emulsion I wurde die Emulsion II über einen Zeitraum von ca. 2 h zudosiert. Anschließend wurde ca. 90 min nach Zulaufende der Emulsion II Emulsion III über einen Zeitraum von ca. 1 h zudosiert. 30 min nach Zulaufende der Emulsion III wurde auf 30 °C abgekühlt.

Zur Separation der Kern-Schale-Teilchen wurde die Dispersion über 2 d bei -20 °C eingefroren, danach wieder aufgetaut und die koagulierte Dispersion über ein Filtergewebe abgetrennt. Die Trocknung des Feststoffs erfolgte bei 50 °C im Trockenschrank (Dauer: ca. 3 d). Weitere Details sind Tabelle 1 zu entnehmen.

Die Teilchengröße der Kern-Schale-Teilchen (s. Tabelle 2) wurde mit Hilfe eines Coulter N4 Gerätes bestimmt, wobei die Partikel in Dispersion vermessen wurden.

B.2 Herstellungsverfahren B (Vergleichsbeispiele VB1 und VB2)

Bei 52 °C (Kessel-Innentemperatur) wurden unter Rühren 20,129 kg Wasser in einem Polymerisationskessel vorgelegt und 1,18 g Essigsäure, 0,04 g Eisen-(II)-sulfat, 12,9 g Natriumdisulfit sowie 121,5 g Saatlatex zugegeben. Anschließend wurde die Emulsion I über 1,5 h zudosiert. 10 min nach Zulaufende der Emulsion I wurde 38,8 g Natriumdisulfit gelöst in 1176 g Wasser zugegeben und die Emulsion II über einen Zeitraum von ca. 2,5 h zudosiert. Anschließend wurden ca. 30 min nach Zulaufende der Emulsion II 12,9 g Natriumdisulfit gelöst in 588,2 g Wasser zugegeben und die Emulsion III wurde über einen Zeitraum von ca. 1,5 h zudosiert. 30 min nach Zulaufende der Emulsion III wurde auf 30 °C abgekühlt und mit Natriumcarbonat auf pH = 8 eingestellt. Ein höherer Feststoffgehalt der resultierenden Dispersion als 48 Gew.-% konnte nicht erreicht werden, da ansonsten eine erhöhte Menge an Koagulat zu beobachten war (> 1 Gew.-% der Dispersion).

Zur Separation der Kern-Schale-Teilchen wurde die Dispersion über 2 d bei -20 °C eingefroren, danach wieder aufgetaut und die koagulierte Dispersion über ein Filtergewebe abgetrennt. Die Trocknung des Feststoffs erfolgte bei 50 °C im Trockenschrank (Dauer: ca. 3 d). Weitere Details sind Tabelle 1 zu entnehmen.

Die Teilchengröße der Kern-Schale-Teilchen (s. Tabelle 2) wurde mit Hilfe eines Coulter N4 Gerätes bestimmt, wobei die Partikel in Dispersion vermessen wurden.

B.3 Herstellungsverfahren C (Vergleichsbeispiele gemäß US 3 793 402)

Die Herstellung der Vergleichsbeispiele VB3 und VB4 erfolgte im wesentlichen analog dem Beispiel 1 aus US 3 793 402. Einzig das Monomerverhältnis der ersten Schale wurde an das der erfindungsgemäßen Beispiele angepasst und die Dispersionen wurden mit Hilfe eines "triple – Batches" hergestellt, d.h. die Monomere für den Kern, die erste und die zweite Schale wurden jeweils auf einmal zugegeben und dann auspolymerisiert. Weitere Details zur Synthese sind den Tabellen 3 bis 6 zu entnehmen. Die erhaltenen Feststoff- und Koagulatgehalte werden in Tabelle 7 zusammengefasst. Dabei wurde zur Bestimmung des Koagulatgehaltes die gesamte Dispersion über eine VA-Filtermanschette mit eingespanntem Siebgewebe Nr. 0.90 DIN 4188 filtriert. Der anfallende Rückstand wurde solange mit Wasser gespült bis dieses klar ablief. Sofern Koagulat anfiel, wurde dieses mit einem Spatel ausgepresst, in ein vorher tariertes Becherglas gegeben und mit einer Laborwaage auf 0,1g gewogen. Das Filtrat wurde ebenfalls mit der Laborwaage auf 1 g gewogen. Die Masse der gesamten Dispersion errechnet sich aus Masse an Koagulat und Masse an Filtrat.

$$\text{Koagulat (Gew.-%)} = 100 \times [\text{Masse des anfallenden Koagulates (g)}] / [\text{Masse der gesamten Dispersion (g)}]$$

Die Radien der erhaltenen Kern-Schale-Teilchen sowie deren Teilchengrößenverteilung werden in Tabelle 8 angegeben. Dabei erfolgte

in diesem Fall die Charakterisierung der Teilchengröße sowohl mittels eines Coulter N4 Gerätes als auch mittels einer analytischen Ultrazentrifuge. Zusätzlich wird die Teilchengrößenverteilung (TGV) mittels der analytischen Ultrazentrifuge bestimmt. Die in Tabelle 8 angegebenen Größen sind wie folgt definiert:

R10, R50, R90: Radius unterhalb dem 10, 50 bzw. 90 Gew.-% der Kern-Schale-Teilchen in der Dispersion zu finden sind

U80:
$$= (R90 - R10) / R50$$

(Maß für Einheitlichkeit der TGV – deckt 80 Gew.-% der Kern-Schale-Teilchen ab)

B.4 Herstellungsverfahren D (Vergleichsbeispiele gemäß DE 41 36 993)

Die Herstellung der Vergleichsbeispiele VB5, VB6 und VB7 erfolgte im wesentlichen gemäß Beispiel 1 aus DE 41 36 993. Allerdings wurde die Vorlageemulsionsmenge von 30 auf 20 Gew.-% reduziert, um die Teilchengröße der Dispersionen an die der erfindungsgemäßen Beispiele einzustellen. Weiterhin wurde in der letzten Stufe eine wässrige Initiatorlösung zudosiert. Weitere Details zur Synthese sind den Tabellen 3 bis 6 zu entnehmen, die charakteristischen Kenngrößen werden in den Tabellen 7 und 8 zusammengefasst und mit dem Polymerisat B1 verglichen.

C. Herstellung einer Abmischdispersion

Die Abmischdispersion (Feststoffgehalt ca. 50 Gew.-%) wird über eine Emulsionspolymerisation hergestellt und hat die Monomierzusammensetzung von 95 Gew.-% Methylmethacrylat und 5 Gew.-% Ethylacrylat. Die Teilchengröße der Partikel liegt bei 260 nm im Durchmesser (gemessen im Coulter N4 – Bestimmungsgerät) und der J-Wert des Polymeren (Maß für das Molekulargewicht) liegt bei 203 mL / g (gemessen in Chloroform bei einer Temperatur von 25 °C, DIN ISO 1628-6)

II. Formmassen

A. Abmischung der Formmassen

Eine Formmasse auf Polymethylmethacrylat-Basis, PLEXIGLAS® 7 N (Fa. Röhm GmbH & Co. KG, Darmstadt) wurde mit den jeweiligen Kern-Schale-Teilchen mittels Extruder abgemischt. Die Zusammensetzungen der einzelnen Beispiele und Vergleichsbeispiele sind in Tabelle 9 dokumentiert.

B. Prüfung der Formmassen

Aus den abgemischten Formmassen wurden Prüfkörper hergestellt. Die Formmassen bzw. die entsprechenden Prüfkörper wurden gemäß den folgenden Messmethoden geprüft:

- Schmelzviskosität η_s (220 °C/5 MPa): DIN 54811 (1984)
- Strangaufweitung B: DIN 54811 (1984)
- Vicat-Erweichungstemperatur (16 h/80 °C): DIN ISO 306 (Aug. 1994)
- Izod - Kerbschlagzähigkeit: ISO 180 (1993)
- Charpy - Kerbschlagzähigkeit: ISO 179 (1993)
- E-Modul: ISO 527-2
- Transmission (D 65/10°): DIN 5033/5036
- Haze (Hazemeter BYK Gardner Hazegard-plus): ASTM D 1003 (1997)

Die Ergebnisse der Prüfungen sind ebenfalls in Tabelle 2 zu sehen.

Man erkennt eindeutig die Vorteile der erfindungsgemäßen Abmischungen A, B, C und D gegenüber den herkömmlich schlagzähmodifizierten Formmassen (VB A und VB B):

Bei vergleichbarem Gehalt der Kern-Schale-Teilchen (< 40 Gew.-%) liegt die Kerbschlagzähigkeit nach Charpy der erfindungsgemäßen Formmassen bei 23 °C deutlich höher als die der Vergleichsformmassen und bei -10 °C auf vergleichbarem Niveau. Auch die optischen (Haze und

Tabelle 2: Prüfergebnisse der schlagzähmodifizierten Formmassen

Abmischung	VB A	VB B	A	B	C	D*
Kern-Schale-Teilchen	VB1	VB2	B1	B1	B2	B2
Teilchenradius [nm]			188	188	164	164
Gehalt an Kern-Schale-Teilchen in Plexiglas® 7N [Gew.-%]	39,3	39,3	38,4	35,7	38,4	38,4
Viskosität η_s [Pa s]	2120	2780	3210	3060	3210	3600
Strangaufweitung B [%]	21,4	11,0	3,8	6,9	5,6	12,6
Vicat-Erweichungstemperatur [°C]	99,8	95,5	95,6	96,2	94,9	95
Izod – Kerbschlagzähigkeit						
23°C: [kJ/m ²]			6,2	6,1	6,4	6,0
-10°C: [kJ/m ²]			4,1	3,5	3,6	3,7
Charpy - Kerbschlagzähigkeit						
23°C: [kJ/m ²]	5,2	6,0	7,4	6,7		
-10°C: [kJ/m ²]	2,0	2,9	3,9	2,7		
E-Modul [MPa]	2180	1805	1660	1900		
Transmission [%]	89,1	88,7	90,5		90,7	90,9
Haze						
23 °C: [%]	1,2	1,3	2,3	2,0	1,8	1,6
40 °C: [%]	5,43	5,39	5,8	5,8	4,7	4,7

*

mit Abmischdispersion (3 Gew.-% des Feststoffs in der
Abmischdispersion bezogen auf den Feststoff in der Dispersion)

Tabelle 3: Aufbau der Kern-Schale-Teilchen

	VB3	VB4	VB5	VB6	VB7	B1
Kern	25,05	25,05	20	20	20	35
1. Schale	50,5	50,5	50	50	50	45
2. Schale	25	25	30	30	30	20

Tabelle 4: Zusammensetzung des Kerns

	VB3	VB4	VB5	VB6	VB7	B1
Methylmethacrylat	99,8	99,8	98,6	98,6	98,6	95,8
Methylacrylat			0,87	0,87	0,87	
Ethylacrylat						4,0
Allylmethacrylat	0,2	0,2	0,52	0,52	0,52	0,2

Tabelle 5: Zusammensetzung der 1. Schale

	VB3	VB4	VB5	VB6	VB7	B1
Butylacrylat	81,1	81,1	80,1	80,1	80,1	81,0
Styrol	17,9	17,9	18,9	18,9	18,9	18,1
Allylmethacrylat	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	0,9

Tabelle 6: Zusammensetzung der 2. Schale

	VB3	VB	VB5	VB6	VB7	B1
		4				
Methylmethacrylat	96,0	96,	96	96	96	90
		0				
Ethylacrylat	4,0	4,0	4	4	4	10
Dodecylmercaptan						

Tabelle 7: Feststoff- und Koagulatgehalt

	VB3	VB4	VB5	VB6	VB7	B1
Feststoffgehalt ⁺ [Gew.-%]	46,3	53	50,2	50,2	53	53
Koagulat-Gehalt ⁺ [Gew.-%]	0,2	>25	0,12	0,16	20	0,1

⁺ jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion

Tabelle 8: Teilchenradien

	VB3	VB4	VB5	VB6	VB7	B1
R10 ¹ [nm]	172		113	133		165
R50 ¹ [nm]	163		123	145		180
R90 ¹ [nm]	166		145	168		202
U80 ¹	0,08		0,26	0,25		0,21
Teilchenradius ² [nm]	191		128	162		188
Teilchenradius ² des Saatlatices bzw. auspolymerisierten Vorlageemulsion [nm]			59	64		10

¹ Ultrazentrifuge² gemessen mit Coulter N4

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Dispersion, bei welchem man

a) Wasser und Emulgator vorlegt,

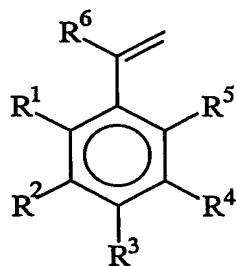
b) 25,0 bis 45,0 Gew.-Teile einer ersten Zusammensetzung enthaltend

A) 50,0 bis 99,9 Gew.- Teile Alkylmethacrylate mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest,

B) 0,0 bis 40,0 Gew.- Teile Alkylacrylate mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest,

C) 0,1 bis 10,0 Gew.- Teile vernetzende Monomere und

D) 0,0 bis 8,0 Gew.- Teile styrolische Monomere der allgemeinen Formel (I)



(I)

wobei die Reste R¹ bis R⁵ jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, ein Halogen, eine C₁₋₆-Alkylgruppe oder eine C₂₋₆-Alkenylgruppe bezeichnen und der Rest R⁶ Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist, zugibt und bis zu einem Umsatz von mindestens 85,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A), B), C) und D), polymerisiert,

c) 35,0 bis 55,0 Gew.-Teile einer zweiten Zusammensetzung enthaltend

E) 80,0 bis 100,0 Gew.- Teile (Meth)acrylate

F) 0,05 bis 10,0 Gew.-Teile vernetzende Monomere und

G) 0,0 bis 20,0 Gew.- Teile styrolische Monomere der allgemeinen Formel (I),

zugibt und bis zu einem Umsatz von mindestens 85,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten E), F) und G), polymerisiert,

d) 10,0 bis 30,0 Gew.-Teile einer dritten Zusammensetzung enthaltend

H) 50,0 bis 100,0 Gew.- Teile Alkylmethacrylate mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest,

I) 0,0 bis 40,0 Gew.- Teile Alkylacrylate mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und

J) 0,0 bis 10,0 Gew.- Teile styrolische Monomere der allgemeinen Formel (I)

zugibt und bis zu einem Umsatz von mindestens 85,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten H), I) und J), polymerisiert,

wobei sich die angegebenen Gewichtsteile der Zusammensetzungen b), c) und d) zu 100,0 Gewichtsteilen addieren,

dadurch gekennzeichnet, dass man

e) jede Polymerisation bei einer Temperatur im Bereich von größer 60 bis kleiner 90 °C durchführt und

f) die relativen Anteile aller Substanzen derart wählt, dass das Gesamtgewicht der Komponenten A) bis J), bezogen auf das Gesamtgewicht der wässrigen Dispersion, größer 50,0 Gew.-% ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine wässrige Dispersion herstellt, welche weniger als 5,0 Gew.-% Koagulat bezogen auf ihr Gesamtgewicht aufweist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man 90,00 bis 99,99 Gew.-Teile Wasser und 0,01 bis 10,00 Gew.-Teile Emulgator vorlegt, wobei sich die angegebenen Gewichtsteile zu 100,00 Gewichtsteilen addieren.

4. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man anionische oder nichtionische Emulgatoren einsetzt.
5. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man eine wässrige Emulsion vorlegt, welche ein Saatlatex enthält.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Saatlatex vorlegt, welches einen Teilchenradius, gemessen nach dem Coulter-Verfahren, im Bereich von 5,0 bis 20,0 nm aufweist.
7. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man eine wässrige Emulsion vorlegt, welche einen Alkylalkohol mit 12 bis 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest enthält.
8. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man die Polymerisation in den Schritten b) bis d) unter Verwendung eines Peroxodisulfates, vorzugsweise unter Verwendung von Ammonium- und/oder Alkaliperoxodisulfat, initiiert.
9. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man die relativen Anteile aller Substanzen derart wählt, dass man Kern-Schale-Teilchen mit einem Gesamtradius, gemessen nach dem Coulter-Verfahren, im Bereich von 150,0 bis kleiner 250,0 nm erhält.
10. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man die zweite und die dritte Monomermischung nach Maßgabe des Verbrauchs zudosiert.

11. Kern-Schale-Teilchen erhältlich nach einem Verfahren gemäß mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, insbesondere gemäß Anspruch 6.
12. Formmasse enthaltend jeweils bezogen auf ihr Gesamtgewicht:
 - A) 1,0 bis 50,0 Gew.-% mindestens eines Kern-Schale-Teilchens gemäß Anspruch 11;
 - B) 1,0 bis 99,0 Gew.-% mindestens eines (Meth)acrylpolymer,
 - C) 0,0 bis 45 Gew.-% Styrol-Acrylnitril-Polymere, und
 - D) 0,0 bis 10,0 Gew.-% weiterer Zusatzstoffewobei sich die Gewichtsprocente zu 100,0 Gew.-% addieren.
13. Formmasse gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass das (Meth)acryl)polymer, jeweils bezogen auf sein Gesamtgewicht,
 - a) 50,0 bis 100,0 Gew.-% Alkylmethacrylat-Wiederholungseinheiten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest,
 - b) 0,0 bis 40,0 Gew.-% Alkylacrylat-Wiederholungseinheiten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und
 - c) 0,0 bis 8,0 Gew.-% styrolische Wiederholungseinheiten der allgemeinen Formel (I)umfasst, wobei sich die Gewichtsprocente zu 100,0 Gew.-% addieren.
14. Formmasse gemäß Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Formmasse Styrol-Acrylnitril-Copolymere enthält, wobei die Styrol-Acrylnitril-Copolymere durch Polymerisation einer Mischung erhalten wurden, die aus
 - 70 bis 92 Gew.-% Styrol
 - 8 bis 30 Gew.-% Acrylnitril und
 - 0 bis 22 Gew.-% weiterer Comonomere, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der zu polymerisierenden Monomere, besteht.
15. Formmasse gemäß mindestens einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass sie, bezogen auf ihr Gesamtgewicht,

0,1 bis 10,0 Gew.-% eines weiteren Polymerisates enthält, welches im Vergleich mit dem (Meth)acrylpolymer b) ein um mindestens 10 % höheres Gewichtsmittel des Molekulargewichtes aufweist.

16. Formartikel erhältlich aus einer Formmasse gemäß mindestens einem der Ansprüche 12 bis 15.
17. Formartikel gemäß Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß der Formartikel eine Vicat-Erweichungstemperatur nach ISO 306 (B50) von mindestens 85, bevorzugt von mindestens 90 und besonders bevorzugt von mindestens 93°C, eine Kerbschlagzähigkeit KSZ (Charpy 179/1eA) nach ISO 179 von mindestens 6,0 kJ/m² bei 23 °C und von mindestens 2,5 kJ/m² bei -10°C, einen E-Modul nach ISO 527-2 von mindestens 1500 Pa s, einen Haze nach ASTM D 1003 (1997) von maximal 2,5 %, eine Transmission (D 65/10°) nach DIN 5033/5036 von mindestens 88,5 % aufweist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

P 03/11543

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F285/00 C08L33/08 C08L51/00 C08L25/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 513 118 A (ARNDT PETER J ET AL) 23 April 1985 (1985-04-23) the whole document	1,3,4
A	US 4 521 568 A (HIRANO HIROYUKI ET AL) 4 June 1985 (1985-06-04) examples	1
A	EP 0 989 144 A (MITSUBISHI RAYON CO) 29 March 2000 (2000-03-29) claim 1; examples	1
A	US 2002/123568 A1 (TAJIMA KAZUHISA ET AL) 5 September 2002 (2002-09-05) claim 5	1
A	US 5 314 965 A (KISHIDA KAZUO ET AL) 24 May 1994 (1994-05-24) claim 1	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 February 2004

Date of mailing of the international search report

03/03/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Meulemans, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/JP 03/11543

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4513118	A	23-04-1985	DE 3300526 A1	12-07-1984
			DE 3374202 D1	03-12-1987
			EP 0113924 A2	25-07-1984
			JP 1902283 C	08-02-1995
			JP 6029304 B	20-04-1994
			JP 59136313 A	04-08-1984
US 4521568	A	04-06-1985	JP 1291475 C	29-11-1985
			JP 57200412 A	08-12-1982
			JP 60017406 B	02-05-1985
EP 0989144	A	29-03-2000	JP 3198075 B2	13-08-2001
			JP 10338723 A	22-12-1998
			CA 2292640 C	13-05-2003
			DE 69819895 D1	24-12-2003
			EP 0989144 A1	29-03-2000
			US 6310137 B1	30-10-2001
			CN 1119363 B	27-08-2003
			WO 9856840 A1	17-12-1998
			TW 499458 B	21-08-2002
US 2002123568	A1	05-09-2002	US 2002177658 A1	28-11-2002
			AU 9729401 A	27-06-2002
			CA 2364977 A1	20-06-2002
			CN 1373152 A	09-10-2002
			JP 2002241572 A	28-08-2002
US 5314965	A	24-05-1994	JP 2120306 A	08-05-1990
			JP 2705812 B2	28-01-1998
			US 5371149 A	06-12-1994
			AU 617221 B2	21-11-1991
			AU 4372689 A	03-05-1990
			CA 2001285 A1	30-04-1990
			DE 68915693 D1	07-07-1994
			DE 68915693 T2	12-01-1995
			EP 0367198 A2	09-05-1990
			ES 2053909 T3	01-08-1994

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

EP 03/11543

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08F285/00 C08L33/08 C08L51/00 C08L25/12

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 513 118 A (ARNDT PETER J ET AL) 23. April 1985 (1985-04-23) das ganze Dokument	1,3,4
A	US 4 521 568 A (HIRANO HIROYUKI ET AL) 4. Juni 1985 (1985-06-04) Beispiele	1
A	EP 0 989 144 A (MITSUBISHI RAYON CO) 29. März 2000 (2000-03-29) Anspruch 1; Beispiele	1
A	US 2002/123568 A1 (TAJIMA KAZUHISA ET AL) 5. September 2002 (2002-09-05) Anspruch 5	1
A	US 5 314 965 A (KISHIDA KAZUO ET AL) 24. Mai 1994 (1994-05-24) Anspruch 1	1



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25. Februar 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

03/03/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Meulemans, R

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

P 03/11543

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 4513118	A	23-04-1985	DE	3300526 A1	12-07-1984
			DE	3374202 D1	03-12-1987
			EP	0113924 A2	25-07-1984
			JP	1902283 C	08-02-1995
			JP	6029304 B	20-04-1994
			JP	59136313 A	04-08-1984
US 4521568	A	04-06-1985	JP	1291475 C	29-11-1985
			JP	57200412 A	08-12-1982
			JP	60017406 B	02-05-1985
EP 0989144	A	29-03-2000	JP	3198075 B2	13-08-2001
			JP	10338723 A	22-12-1998
			CA	2292640 C	13-05-2003
			DE	69819895 D1	24-12-2003
			EP	0989144 A1	29-03-2000
			US	6310137 B1	30-10-2001
			CN	1119363 B	27-08-2003
			WO	9856840 A1	17-12-1998
			TW	499458 B	21-08-2002
US 2002123568	A1	05-09-2002	US	2002177658 A1	28-11-2002
			AU	9729401 A	27-06-2002
			CA	2364977 A1	20-06-2002
			CN	1373152 A	09-10-2002
			JP	2002241572 A	28-08-2002
US 5314965	A	24-05-1994	JP	2120306 A	08-05-1990
			JP	2705812 B2	28-01-1998
			US	5371149 A	06-12-1994
			AU	617221 B2	21-11-1991
			AU	4372689 A	03-05-1990
			CA	2001285 A1	30-04-1990
			DE	68915693 D1	07-07-1994
			DE	68915693 T2	12-01-1995
			EP	0367198 A2	09-05-1990
			ES	2053909 T3	01-08-1994